

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3924381号

(P3924381)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.	F I
CO2F 1/28 (2006.01)	CO2F 1/28 B
BO1J 20/08 (2006.01)	BO1J 20/08 C
CO2F 1/62 (2006.01)	CO2F 1/62 Z

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-193347	(73) 特許権者	000003285
(22) 出願日	平成10年7月8日(1998.7.8)		千代田化工建設株式会社
(65) 公開番号	特開2000-24647(P2000-24647A)		神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号
(43) 公開日	平成12年1月25日(2000.1.25)	(74) 代理人	100082739
審査請求日	平成17年4月13日(2005.4.13)		弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100087343
			弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(74) 代理人	100108925
			弁理士 青谷 一雄
		(74) 代理人	100110733
			弁理士 鳥野 正司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水中に溶解した砒素を吸着除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

砒素を含有する水を吸着剤に接触させて該砒素を該吸着剤に吸着させて水中から除去する方法において、該吸着剤として、表面積 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積 $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、平均細孔径 $90 \sim 200$ オングストロームを有し、かつ細孔径 $90 \sim 200$ オングストロームの細孔が全細孔容積の 60% 以上を占める - アルミナ担体に希土類金属の酸化物又は水酸化物を $5 \sim 60$ 重量% 担持したものをを用いることを特徴とする砒素の吸着除去方法。

【請求項2】

該希土類金属が、セリウム及び/又はランタンである請求項1の方法。

10

【請求項3】

該希土類金属が、セリウム及び/又はランタンを含む希土類金属混合物である請求項1の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、砒素含有水からそれに含まれる砒素を吸着除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

従来、水中から砒素を除去するための方法としては、凝集沈殿法、吸着法、逆浸透法が提

20

案、実施されている。

しかしながら、沈殿法では砒素を含有する含水率の高いスラッジの処理が問題となる。逆浸透法では、膜の強度、寿命、汚染などの問題がある。また、吸着法では従来適当な吸着剤が見つかっていなかった。例えば、アルミナ、活性炭は吸着容量が小さ過ぎるし、また、希土類系は表面積が小さく、粒子が不安定である。希土類金属を多孔質体に担持する方法は有効だが、従来は高価なイオン交換樹脂を担体としていたため、高価であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、水中に含まれる砒素を吸着法により除去する方法において、砒素吸着能にすぐれるとともに、低コストの吸着剤を用いる方法を提供することをその課題とする。

10

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、砒素を含有する水を吸着剤に接触させて該砒素を該吸着剤に吸着させて水中から除去する方法において、該吸着剤として、表面積 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、細孔容積 $0.55 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、平均細孔径 $90 \sim 200$ オングストロームを有し、かつ細孔径 $90 \sim 200$ オングストロームの細孔が全細孔容積の 60% 以上を占める - アルミナ担体に希土類金属の酸化物又は水酸化物を $5 \sim 60$ 重量% 担持したものをを用いることを特徴とする砒素の吸着除去方法が提供される。

20

【0005】

【発明の実施の形態】

水中からそれに含まれる砒素を吸着剤を用いて分離する場合、吸着剤の吸着容量を高めるには、吸着剤の表面積を大きくすることが重要である。また、砒素に対する選択性を高め、かつ吸着剤の劣化を抑制するためには、砒素を優先的に吸着するような表面特性を与えることが重要である。したがって、活性や選択性の低下を防止するためには、上記表面積や表面特性の変化が小さいことが重要となる。本発明では、特定の - アルミナ担体に特定量の希土類金属を担持した吸着剤を用いることによって、大きな表面積及び好ましい表面特性を長期にわたって維持するものである。

【0006】

本発明で用いる多孔性 - アルミナ担体において、その表面積は $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、好ましくは $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、その上限値は特に制約されないが、通常、 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度である。その細孔容積は $0.55 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、好ましくは $0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であり、その上限値は特に制約されないが、通常、 $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 程度である。その平均細孔径は、 $90 \sim 200$ 、好ましくは $100 \sim 200$ であり、かつその $90 \sim 200$ の細孔が全細孔容積の 60% 以上、好ましくは 70% を占めるものである。

30

【0007】

本発明で用いる吸着剤は、前記 - アルミナに希土類金属を担持させることによって得ることができる。 - アルミナに対する希土類金属の担持は、従来公知の各種の方法により行うことができるが、一般的には、含浸法により実施される。この含浸法によれば、あらかじめ希土類金属を含有する溶液を作り、この溶液中に - アルミナを含浸して - アルミナ中に希土類金属を含浸させ、次いで乾燥し、焼成することによって、所望吸着剤を得ることができる。

40

前記希土類金属を溶解させるための溶剤としては、水、有機溶剤 / 水との混合物、及び有機溶剤が用いられるが、好ましくは水が用いられる。溶剤に溶解させる希土類金属は、その溶剤に溶解する形態であればよく、一般的には、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、カルボン酸塩等であることができる。

溶液中の希土類金属の濃度は、金属換算量で、 $1 \sim 30$ 重量%、好ましくは $2 \sim 20$ 重量% である。希土類金属を含浸させた - アルミナの乾燥温度は、 $50 \sim 250$ 、好ましくは $100 \sim 200$ であり、その乾燥物の焼成温度は $200 \sim 700$ 、好ましくは 2

50

00 ~ 500 である。

【0008】

本発明で用いる吸着剤において、その希土類金属の含有量は、金属換算量で、全吸着剤中、5 ~ 60重量%、好ましくは5 ~ 30重量%である。また、希土類金属は、通常、吸着剤中、酸化物及び/又は水酸化物の形態であり、例えば含水酸化物、塩基性塩で存在していてもよい。

希土類金属としては、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム等が挙げられるが、本発明の場合、特に、(i)セリウム及び/又はランタン、あるいは(ii)セリウム及び/又はランタンを含有する希土類金属混合物が好ましい。本発明で用いる吸着剤において、その平均細孔径が90より小さいと、砒素化合物分子の細孔内拡散が律速になり、全吸着剤表面積を有効に利用することができない。一方、その平均細孔径が200より大きいと、表面積が大きくとれなくなる。上記条件を満足する - アルミナ担体は、アルミニウム塩の中和により生成した水酸化アルミニウムのスラリーを濾過洗浄し、これを脱水乾燥した後、400 ~ 800 で1 ~ 6時間程度焼成することにより得ることができる。

【0009】

本発明で用いる吸着剤において、希土類金属は酸化物又は水酸化物として存在し、アルミナ表面にアルミナとの複合体を形成し、好ましい表面特性を与える役割を果たすと思われる。その含有量が5重量%より低いと - アルミナ担体表面をアルミナと希土類金属との複合体が均一に覆うことができないため十分な効果が得られず、一方、その含有量が60重量%を越えるとアルミナとの複合体の表面特性が変化するとともに表面積自体の減少が著しいものとなる。 - アルミナ担体上に希土類金属酸化物を担持させるには、希土類金属のハロゲン化物・硝酸塩などの水溶液を担体に含浸させた後、乾燥して焼成する方法等がある。また、希土類金属水酸化物を - アルミナ担体上に担持させるには、希土類金属のハロゲン化物・硝酸塩の水溶液を担体に含浸させた後、熱アンモニア水中に漬けてから水洗し、乾燥し、焼成する方法等がある。

【0010】

本発明により水中に溶存する砒素を除去するには、前記吸着剤に対して、砒素を溶存する水を接触すればよい。この場合の接触方法としては、吸着剤を充填した充填塔に砒素含有水を流通させる方法や、砒素含有水に吸着剤を投入し、攪拌する方法等があり、特に制約されない。処理対象となる水中の砒素濃度は、Asとして、通常、0.01 ~ 50 mg / L、特に、0.01 ~ 10 mg / Lである。

【0011】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0012】

実施例1

特公平6 - 72005号公報中の実施例1に記載されるようにして、 - アルミナ担体を製造した。この方法のあらましを述べると、熱希硫酸中に激しく攪拌しながら瞬時にアルミン酸ソーダ水溶液を加えることにより水酸化アルミニウムスラリーの懸濁液(pH10)を得、これを種子水酸化アルミニウムとして、攪拌を続けながら熱希硫酸とアルミン酸ソーダ水溶液を交互に一定時間おいて加える操作を繰り返し、濾過洗浄してケーキを得、これを押し出し成形して乾燥した後、500 で3時間焼成するという方法である。こうして得られた - アルミナの性状は典型的には次の通りである。

【表1】

平均細孔径	119
細孔容積	0.713 cm ³ / g
表面積	240 m ² / g
全細孔容積に占める90 ~ 200 の細孔の割合	88 %

上記 - アルミナ担体100gを取り、これにCeO₂ / Al₂O₃の重量比が約50 / 100になるよう、30wt%濃度のCe(NO₃)₃水溶液を含浸させ、水分除去後、400

10

20

30

40

50

で焼成し吸着剤を調製した。

この吸着剤 1 g を、50 ~ 200 mg / L の砒素水溶液 0.1 リットルに加え、1 時間攪拌した後、液中の砒素濃度を測定した。この場合、砒素水溶液中に含まれる砒素の形態は、三酸化砒素であった。

その結果得られた砒素の吸着量を表 3 に示す。

【 0 0 1 3 】

実施例 2

実施例 1 において、 $Ce(NO_3)_3$ の代わりに $La(NO_3)_3$ を用いた以外は同様にして、 La_2O_3 / Al_2O_3 の重量比が約 50 / 100 となるよう La_2O_3 を含有する吸着剤を得た。

10

次に、この吸着剤を用いて、実施例 1 と同様にして砒素の吸着試験を行った。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 1 4 】

実施例 3

実施例 1 と同じ - アルミナ担体を用い、これに $Ce(OH)_3 / Al_2O_3$ の重量比が約 55 / 100 になるよう 30 wt % 濃度の $Ce(NO_3)_3$ 水溶液を含浸させ、乾燥した。この吸着剤 1 リットルをほぼ同量の 10 wt % 熱アンモニア水に 95 °C で 1 時間漬け、熱アンモニア水を交換して同じ操作を 2 回繰り返した後水洗して乾燥し、 $Ce(OH)_3$ を含有する吸着剤を得た。

次に、この吸着剤を用いて、実施例 1 と同様にして砒素の吸着試験を行った。その結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 1 5 】

比較例 1

上記 - アルミナ担体に代えて市販のアルミナ担体（水沢化学製）を用いた以外、実施例 1 と同様にして吸着剤の調製及び吸着試験を行った。この場合、使用したアルミナ担体の性状は次の通りである。

【表 2】

平均細孔径	111
細孔容積	0.615 cm^3 / g
表面積	220 m^2 / g
全細孔容積に占める 90 ~ 200 \AA の細孔の割合	49 %

30

この吸着剤に対する砒素の吸着量を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 1 6 】

【表 3】

吸収剤 番号	処理前のAs濃度 (mg/L)	処理後のAs濃度 (mg/L)
実施例1	50	0.87
	100	7.7
	200	45
実施例2	50	0.80
	100	7.0
	200	50
実施例3	50	4.1
	100	16
比較例1	50	11
	100	44
	200	110

10

20

30

【0017】

なお、本発明で用いる吸着剤に関わる表面積の測定は、カルロエルバ社製自動気体吸脱着装置「Sorptomatic 1800」を用いた窒素吸着により、BET法に従い行った。また、細孔容積及び平均細孔径は、カルロエルバ社製細孔分布測定装置「Mercury pressure porosimeter model 70」を用いて、いわゆる水銀圧入法で求めた。

【0018】

【発明の効果】

本発明によれば、水中に溶存する砒素を効率よくかつ低コストで除去することができる。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 広浜 誠也
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
- (72)発明者 西島 裕明
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
- (72)発明者 浅岡 佐知夫
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

審査官 中村 敬子

- (56)参考文献 特開昭61-187931(JP,A)
特開平10-005744(JP,A)
特開昭58-190823(JP,A)
特開2002-158364(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/28
B01J 20/08
C02F 1/62